

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4273309号  
(P4273309)

(45) 発行日 平成21年6月3日(2009.6.3)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 1/04 (2006.01)

C 2 5 D 1/00 (2006.01)

C 2 5 D 1/04 3 1 1

C 2 5 D 1/00 3 1 1

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-136365 (P2003-136365)	(73) 特許権者	000239426
(22) 出願日	平成15年5月14日 (2003. 5. 14)		福田金属箔粉工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-339558 (P2004-339558A)		京都府京都市下京区松原通室町西入中野之町 1 7 6 番地
(43) 公開日	平成16年12月2日 (2004. 12. 2)	(74) 代理人	100067301
審査請求日	平成18年2月14日 (2006. 2. 14)		弁理士 安藤 順一
		(72) 発明者	佐野 恭司
			大阪府高槻市松が丘 2 - 2 1 - 1
		(72) 発明者	赤嶺 尚志
			京都府京都市山科区栗栖野華ノ木町 7 華ノ木寮 3 0 8 号
		審査官	瀧口 博史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低粗面電解銅箔及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解銅箔の粗面粗さ Rz が 2.5 μ m 以下であり、電着完了時点から 20 分以内に測定した 25 における抗張力が 820 M P a 以上であり、当該電着完了時点から 20 分以内に測定した 25 における抗張力に対する電着完了時点から 300 分経過時に測定した 25 における抗張力の低下率が 10 % 以下であることを特徴とする低粗面電解銅箔。

【請求項 2】

電解銅箔の粗面粗さ Rz が 2.5 μ m 以下であり、電着完了時点から 20 分以内に測定した 25 における抗張力が 820 M P a 以上であり、当該電着完了時点から 20 分以内に測定した 25 における抗張力に対する電着完了時点から 100 にて 10 分間加熱処理を施した後に測定した 25 における抗張力の低下率が 10 % 以下であることを特徴とする低粗面電解銅箔。

【請求項 3】

硫酸 - 硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又はその酸化物元素で被覆したチタンからなる不溶性陽極と該陽極に対向するチタン製陰極ドラムとを用い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、前記電解液にヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンイミン、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩、アセチレングリコール及び塩素イオンを存在させ、ヒドロキシエチルセルロースの分子量を 250000 ~ 1600000 としたことを特徴とする低粗面電解銅箔の製造方法。

【請求項 4】

硫酸 - 硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又はその酸化物元素で被覆したチタンか

らなる不溶性陽極と該陽極に対向するチタン製陰極ドラムとを用い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、前記電解液にヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンイミン、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩、アセチレングリコール及び塩素イオンを存在させ、ポリエチレンイミンの平均分子量を10000～75000としたことを特徴とする低粗面電解銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】

本発明は、時間経過又は加熱処理に伴う抗張力の低下率が極めて低い低粗面電解銅箔及びその製造方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】

周知のとおり、電解銅箔は、硫酸 - 硫酸銅水溶液を電解液とし、白金属元素又はその酸化物元素で被覆したチタンからなる不溶性陽極と該陽極に対向させて設けられたチタン製陰極ドラムとの間に該電解液を充填し、陰極ドラムを一定速度で回転させながら、両極間に直流電流を通ずることによって陰極ドラム表面に銅を析出させ、析出した銅を陰極ドラム表面から引き剥がして連続的に巻き取る方法によって製造されている。

【0004】

なお、本発明においては、電解銅箔が陰極ドラム表面に接していた側の面を「光沢面」と指称し、逆の面を「粗面」と指称する。

【0005】

前記のようにして電解銅箔は製造されているが、この電解銅箔は当業者間において「未処理電解銅箔」と呼ばれており、通常はこの未処理電解銅箔のままで使用されることはなく、印刷回路用電解銅箔を得る場合には、絶縁樹脂との接着性を向上させることを目的とした粗化处理工程や耐熱性、耐薬品性及び防錆性を付与することを目的とした各種表面処理工程が施される。

【0006】

古くは、未処理電解銅箔の製造工程において、粗面側の山谷形状を先鋭化させる（粗くすることやピンホールを抑制することを目的として電解液に10～100mg/lの塩素イオンと0.1～4.0mg/lのかわ又はゼラチンが添加されていた（表1、2の比較例6及び図3参照）。しかし、近年に到っては、電解銅箔の用途であるプリント配線基板やリチウムイオン二次電池用負極集電体において、粗面側の粗度ができるだけ低く、光沢面と粗面との粗度差が小さく（光沢面は陰極ドラム表面の平滑な形状を写し取るので、光沢面と粗面との間には必然的に粗度差が生じる。）、しかも高温における伸び率の優れた薄い電解銅箔が求められてきている。

【0007】

これは、プリント配線基板においては、粗面を低粗度化することにより、信号周波数の高速化によって表皮効果が発生した際に光沢面を流れる信号と粗面を流れる信号との経路差を小さくすることができるため、信号の遅延を防止できると共に、多層基板においては絶縁層間の抵抗を確保することができるという効果が得られるからであり、また、高温における伸び率を向上させることにより、多層基板の積層時に生じる樹脂フローに追随したり、スルーホールでの接続信頼性を確保できるという効果が得られるからであり、さらに、薄箔化することにより、ファインライン化やファインパターン化に伴う回路精度を向上できるという効果が得られるからである。

【0008】

一方、リチウムイオン二次電池用負極集電体においては、粗面を低粗度化することにより、光沢面と粗面との間における表面積の差を小さくすることができ、これに伴って電池反応の差を考慮する必要が少なくなるという効果が得られるからである。

【0009】

10

20

30

40

50

しかし、光沢面と粗面との粗度差を小さくし、しかも実用可能な機械的諸特性を満足させることは困難である。

【0010】

従来、電解銅箔の製造方法において、電解液に各種水溶性高分子物質、各種界面活性剤、各種有機イオウ系化合物、塩素イオンなどを適宜選定して添加することによって光沢面と粗面との粗度差を小さくできることが知られており、例えば、後出特許文献1には、電解液にメルカプト基を持つ化合物、塩化物イオン、並びに分子量10000以下の低分子量膠及び高分子多糖類を添加したものをを用いた電解銅箔の製造方法が開示されており、後出特許文献2には、電解液にヒドロキシエチルセルロースなどの低分子量水溶性セルロースエーテル、ポリエチレングリコールなどの低分子量水溶性ポリアルキレングリコールエーテル、低分子量水溶性ポリエチレンイミン及び水溶性スルホン化有機硫黄化合物を添加したものをを用いた電解銅箔の製造方法が開示されている。

10

【0011】

【特許文献1】

特許第3313277号公報(第1頁)

【特許文献2】

特表2002-506484号公報(第2頁, 第18~22頁)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、前記特許文献1及び特許文献2に開示された電解銅箔の製造方法により、電解銅箔を得る実験を数多く行うと共に、得られた電解銅箔の各特性を調査したところ、特許文献1に開示された電解銅箔の製造方法によって得た電解銅箔に関しては、電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力は800MPaという高い数値を示すが、該抗張力は時間が経過するにつれて低下し、電着完了時点から240分経過時に測定した25における抗張力は800MPaから350MPa程度にまで低下するということが分かった。また、該抗張力は加熱処理を施すことによっても低下し、100にて10分間加熱処理を施した後に測定した25における抗張力は800MPaから320MPaにまで低下することも分かった(表1, 2の比較例7及び図1参照)。

20

【0013】

これは、特許文献1に開示された電解銅箔の製造方法によって陰極ドラムに析出した銅箔が非常に小さい結晶粒から構成されているため、小さな結晶粒子が室温において表面積を最小にして熱力学的に安定な状態に推移しようとし、結晶粒界の界面エネルギーが駆動力となって室温において一次再結晶が起こり、結晶粒子が粗大化して著しい抗張力の低下が生じたものと判断できる。

30

【0014】

なお、電解銅箔の抗張力が低下すると、薄箔化した際にシワが形成され易くなったり、多層基板の積層時におけるハンドリング性が低下するという問題点がある。

【0015】

また、前記特許文献2に開示された電解銅箔の製造方法の場合には、電解液に対する各添加剤の濃度が比較的高いため、電解時に銅粉が析出していわゆるコゲ状態を引き起こし、陰極ドラム表面から電解銅箔を剥がし取ることができなかった(表1, 2の比較例8, 9参照)。

40

【0016】

そこで、本発明は、粗面が低粗度化され、時間経過又は加熱処理に伴う抗張力の低下率が極めて低く、しかも高温における伸び率に優れた低粗面電解銅箔、具体的には、電解銅箔の粗面粗さRzが2.5µm以下であり、電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力が820MPa以上であり、当該電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力に対する電着完了時点から100にて10分間加熱処理を施した後に測定した25における抗張力の低下率が10%以下であり、又は、当該電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力に対する電着完了時点から300分経過時に測定した25における抗張力の

50

低下率が10%以下である低粗面電解銅箔を提供することを技術的課題とする。

【0017】

本発明者等は、前記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液にヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンイミン、アセチレングリコール、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩及び塩素イオンの五つの添加剤を存在させることにより、電解銅箔の粗面粗さRzが $2.5\mu\text{m}$ 以下であり、電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力が500MPa以上であると共に、電着完了時点から300分経過時に測定した25における抗張力の低下率が10%以下であり、又は、100にて10分間加熱処理を施した後に測定した25における抗張力の低下率が10%以下であり、かつ、180における伸び率が6%以上である低粗面電解銅箔が得られるという刮目すべき知見を得、当該課題を達成したのである。

10

【0018】

即ち、本発明に係る低粗面電解銅箔は、電解銅箔の粗面粗さRzが $2.5\mu\text{m}$ 以下であり、電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力が $820\text{MPa}$ 以上であり、当該電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力に対する電着完了時点から300分経過時に測定した25における抗張力の低下率が10%以下のものである。

【0019】

また、本発明に係る低粗面電解銅箔は、電解銅箔の粗面粗さRzが $2.5\mu\text{m}$ 以下であり、電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力が $820\text{MPa}$ 以上であり、当該電着完了時点から20分以内に測定した25における抗張力に対する電着完了時点から100にて10分間加熱処理を施した後に測定した25における抗張力の低下率が10%以下のものである。

20

【0020】

また、本発明に係る低粗面電解銅箔の製造方法は、硫酸 - 硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又はその酸化物元素で被覆したチタンからなる不溶性陽極と該陽極に対向するチタン製陰極ドラムとを用い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、前記電解液にヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンイミン、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩、アセチレングリコール及び塩素イオンを存在させ、ヒドロキシエチルセルロースの分子量を250000～1600000としたものである。

【0021】

また、本発明に係る低粗面電解銅箔の製造方法は、硫酸 - 硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又はその酸化物元素で被覆したチタンからなる不溶性陽極と該陽極に対向するチタン製陰極ドラムとを用い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、前記電解液にヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンイミン、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩、アセチレングリコール及び塩素イオンを存在させ、ポリエチレンイミンの平均分子量を10000～75000としたものである。

30

【0022】

本発明の構成を詳しく説明すれば、次のとおりである。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明において硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液中に添加する添加剤は、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンイミン、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩、アセチレングリコール及び塩素イオンの五つの添加剤であるが、これら添加剤が一定の濃度領域であって、しかも水溶性高分子については一定の分子量域でのみ、目的とする低粗面電解銅箔を得ることができる。

40

【0024】

ヒドロキシエチルセルロースは、分子量が250000～1600000であることが好ましく、より好ましくは250000～1020000である。分子量が250000未満の場合には、前記他の四つの添加剤が後述する各好適濃度範囲に調整されていたとしても、粗面が低粗度化せず、時間経過又は加熱処理に伴って抗張力が著しく低下する。一方、分子量が1600000を超える場

50

合であっても目的とする低粗面電解銅箔を得られると推測できる。従って、分子量の上限値は低粗面電解銅箔の特性を決定するものではない。但し、分子量が大きくなるにつれて粘度が上昇して取扱いが困難になる。

【 0 0 2 5 】

また、ヒドロキシエチルセルロースは、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対する濃度が40～100mg/lになるように添加することが好ましく、より好ましくは60～80mg/lである。濃度が40mg/l未満の場合には、粗面が低粗度化せず、しかも時間経過又は加熱処理に伴って抗張力が著しく低下する。一方、濃度が100mg/lを超える場合であっても目的とする低粗面電解銅箔を得られるが、濃度が上昇するにつれて電解時に陽極で生じる酸素発泡による泡が消滅し難くなり、電解槽や電解液供給タンクに泡が留まって電解銅箔の連続的

10

【 0 0 2 6 】

なお、ヒドロキシエチルセルロースの好適濃度範囲は、分子量が大きくなるにつれて低濃度側へ移行する傾向にある。

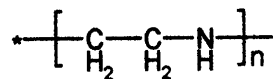
【 0 0 2 7 】

ポリエチレンイミンは、時間経過又は加熱処理に伴う抗張力の低下を防止する性質を有している。本発明に用いるポリエチレンイミンは、化1に示す線状高分子型又は化2に示す分岐型のいずれでもよく、両者を混合して用いることもできる。従って、構造内における1級、2級又は3級アミンの存在比や分岐の有無は任意に選択することができる。

20

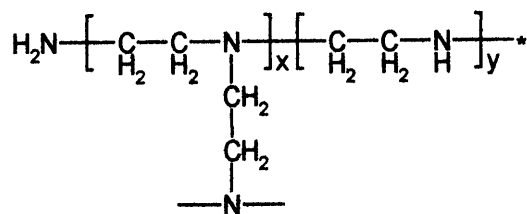
【 0 0 2 8 】

【化1】



【 0 0 2 9 】

【化2】



30

【 0 0 3 0 】

また、ポリエチレンイミンは、平均分子量が10000～75000であることが好ましく、より好ましくは10000～70000である。平均分子量が10000未満の場合には、高い光輝性を持つ粗面外観を有する低粗面電解銅箔が得られるが、該低粗面電解銅箔は時間経過又は加熱処理に伴って抗張力が著しく低下し、抗張力を高く維持することができない。一方、平均分子量が75000を超える場合には、時間経過又は加熱処理に伴う抗張力の低下は抑制されるが、高温における伸び率が低下する傾向にある。

40

【 0 0 3 1 】

さらに、ポリエチレンイミンは、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対して濃度が10～40mg/lになるように添加することが好ましく、より好ましくは12～30mg/lである。濃度が10mg/l未満の場合には、粗面は低粗度化するが、時間経過又は加熱処理に伴って抗張力が著しく低下する。濃度が40mg/lを超える場合には、メッキ状態にならずに銅粉が析出し

50

ていわゆるコゲ状態になる。そして、メッキ状態からコゲ状態に移行する濃度は、ポリエチレンイミンの分子量が小さいほど低濃度側へ移行する傾向にある。

【 0 0 3 2 】

アセチレングリコールは、ヒドロキシエチルセルロースの添加に伴って発生する電解時の酸素発泡による泡を消滅させる性質を有している。なお、この効果は、電解液に対してアセチレングリコールを少量添加するだけで発揮される。

【 0 0 3 3 】

アセチレングリコールは、エチレンオキシドの付加モル量が10モル以上であることが好ましい。付加モル量が10モル未満の場合には、例えば、付加モル量が3.5モルでは、電解液への相溶性を保つことができず、電解液内にアセチレングリコールが分離析出して電解銅箔を汚染する可能性がある。

10

【 0 0 3 4 】

なお、エチレンオキシドの付加モル量が10モル以上であるアセチレングリコールは、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対して濃度が0.2 ~ 3.0mg/lになるように添加することが好ましく、より好ましくは0.5 ~ 1.0mg/lである。かかる濃度範囲内であれば、消泡性を保持しながら、高温における伸び率の低下を防止できるからである。なお、添加量が0.2mg/l未満の場合には、消泡効果が十分に得られず、一方、濃度が3.0mg/lを超える場合には、高温における伸び率が低下する。

【 0 0 3 5 】

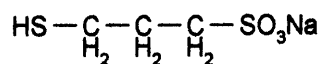
活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩は、一般式  $\text{NaSO}_3\text{-R}_1\text{-S-S-R}_2\text{-SO}_3\text{Na}$  で表される対称若しくは非対称のジスルフィドスルホン酸塩、又は、一般式  $\text{HS-R}_1\text{-SO}_3\text{Na}$  若しくは一般式  $\text{HS-Ar-SO}_3\text{Na}$  で表されるチオールスルホン酸塩が用いられる。いずれの場合においてもスルホン酸塩であることが重要であり、水溶性を得るために水酸基やカルボキシ基を付加しても、電析銅の微細化には何ら影響を及ぼさない。本発明に好適な活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩の代表的な化合物は化3、化4、化5及び化6に示すものである。

20

【 0 0 3 6 】

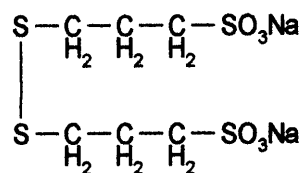
【化3】

30



【 0 0 3 7 】

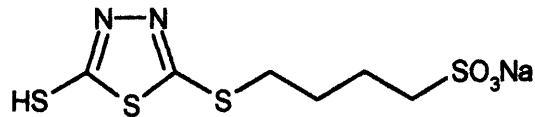
【化4】



40

【 0 0 3 8 】

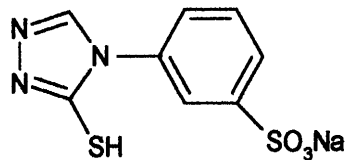
【化5】



【 0 0 3 9 】

【 化 6 】

10



【 0 0 4 0 】

活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩の硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対する添加量は質量濃度として表現することは適当ではなく、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩はその構造内に存在するチオール基によってその効果が決定されることに注目すれば、  
化 3 に示した3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムの2分子会合形である化 4  
に示した3,3'-ジチオジプロパンスルホン酸ナトリウムは、2つのチオール基を有することとなり、1分子でも3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムの2倍の効果を  
得ることができるから、分子内に存在するチオール基のモル数によって規定できることにな  
る。

20

【 0 0 4 1 】

そこで、チオール基の存在する量をモル濃度で表現すれば、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩は、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対してモル濃度が5.5 ~ 450  $\mu\text{mol/l}$ になるように添加することが好ましく、より好ましくは55 ~ 180  $\mu\text{mol/l}$ である。モル濃度が5.5  $\mu\text{mol/l}$ 未満の場合には、粗面が低粗度化せず、しかも高温における伸び率も低い。  
一方、モル濃度が450  $\mu\text{mol/l}$ を超える場合であっても析出する電解銅箔の外観や機械的特性に影響を及ぼすことはない。しかし、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩は高価であるため、電解液に対するモル濃度を高くすることは、不溶性陽極の高いアノード電位によって活性有機イオウ化合物を無駄に酸化分解して消耗することになり経済的でない。

30

【 0 0 4 2 】

塩素イオンの存在は非常に重要であり、電解液中に塩素イオンが存在しない場合には、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンイミン、アセチレングリコール及び活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩の四者を前記各好適濃度範囲に調整したとしても目的とする低粗面電解銅箔を得ることはできない。電解液中に塩素イオンが存在する場合にのみ本発明の技術的課題が達成される。

40

【 0 0 4 3 】

塩素イオンは、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対して濃度が20 ~ 120mg/lになるように添加することが好ましく、より好ましくは30 ~ 100mg/lである。濃度が20mg/l未満の場合には、粗面が低粗度化せず、濃度が120mg/lを超える場合には、メッキ面にざらつきが生じる。

【 0 0 4 4 】

また、塩素イオンの供給は電解液中で解離して塩素イオンを放出するような無機塩類であれば良く、例えば、NaClやHClなどが好適である。

【 0 0 4 5 】

本発明においては、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対してヒドロキシエチルセル

50

ローズ、ポリエチレンイミン、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩、アセチレングリコール及び塩素イオンの五つの添加剤をそれぞれ前記各好適濃度範囲に調整して添加した電解液を用い、陽極には白金酸化物にて被覆したチタン板を、陰極にはチタン製陰極ドラムを使って、電解液温35～50 及び電解電流密度20～50A/dm<sup>2</sup>の条件で電解することによって目的とする低粗面電解銅箔を得ることができる。

【0046】

【実施例】

実施例1.

【0047】

硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):100g/l、硫酸銅五水和物(CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O):280g/lの硫酸-硫酸銅水溶液からなる電解液を調整した(以下、この電解液を「基本電解液」という。)

10

【0048】

添加剤としてはヒドロキシエチルセルローズ(商品名:HECダイセル、品番:SP400、平均分子量:250000、ダイセル化学工業株式会社製)、ポリエチレンイミン(商品名:エボミン、品番:P-1000、平均分子量:70000、株式会社日本触媒製)、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、アセチレングリコール(テトラ・メチル・デシン・ジオールオキシエチレン付加物、オキシエチレン付加モル量10モル、商品名:サーフィノール、品番:465、エアープロダクツ社製)及び塩酸を基本電解液に添加し、基本電解液に対する濃度をヒドロキシエチルセルローズ:70mg/l、ポリエチレンイミン:20mg/l、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム:100μmol/l、アセチレングリコール:0.5mg/l及び塩素イオン:70mg/lに調整した(表1参照)。

20

【0049】

この添加剤を含む電解液を白金酸化物にて被覆したチタンからなる不溶性陽極と陰極であるチタン製陰極ドラムとの間に充填し、電解電流密度:40A/dm<sup>2</sup>、電解液温:40 にて電析し、厚さ18μmの低粗面電解銅箔を得た。

【0050】

そして、得られた低粗面電解銅箔(未処理電解銅箔)に対して次の各測定試験を行った。まず、電着完了時点から20分以内に25 における抗張力(MPa)及び伸び率(%)を測定した。続いて、加速試験として沸騰水(100 )中にて10分間加熱処理を施した後に再度25 における抗張力(MPa)及び伸び率(%)を測定した。さらに、再加熱して180 における抗張力(MPa)及び伸び率(%)を測定した。なお、前記各抗張力(MPa)及び各伸び率(%)は、IPC-TM-650に基づきインテスコ社製の2001型引張試験機を用いて測定した。そして、前記測定結果を用いて加熱処理を施した後の25 における抗張力の低下率(%)を算出した。なお、該抗張力の低下率は、電着完了時点の25 における抗張力と加熱処理後の25 における抗張力との差を電着完了時点の25 における抗張力で除して100を乗じた数値である。また、粗面の表面粗さRzをJISB0601に基づき小坂研究所製のサーフコーダーSE1700 を用いて測定した。各測定試験の結果を表2に示す。

30

【0051】

実施例2～5, 比較例1～9.

【0052】

添加剤の種類と基本電解液に対する濃度及び電解電流密度と電解液温を表1に示すとおりに変更した外は、前記実施例1と同じ条件で厚さ18μmの電解銅箔を得た。そして、得られた各電解銅箔(未処理電解銅箔)に対して前記実施例1と同じ各測定試験を行った。各測定試験の結果を表2に示す。なお、比較例8, 9については、コゲが生じたために電解銅箔を得ることができなかったため、表2において「-」印にて示している。

40

【0053】

【表1】



	添加剤濃度						電解条件	
	ヒドロキシエチルセルロース (mg/l)	ポリエチレニミン (mg/l)	アセチレングリコール <sup>(1)</sup> 3-メチルト-1- プロパンスルホン酸 ( $\mu$ mol/l)	塩素イオン (mg/l)	セラチン (mg/l)	ポリエチレン グリコール <sup>(8)</sup> (mg/l)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	液温 (°C)
実施例1	70 <sup>(2)</sup>	20 <sup>(4)</sup>	0.5	100	70	—	40	40
実施例2	80 <sup>(2)</sup>	30 <sup>(5)</sup>	0.7	170	80	—	40	40
実施例3	60 <sup>(2)</sup>	12 <sup>(6)</sup>	0.5	60	30	—	40	40
実施例4	60 <sup>(1)</sup>	12 <sup>(4)</sup>	0.5	60	35	—	40	40
実施例5	80 <sup>(1)</sup>	20 <sup>(4)</sup>	1.0	180	90	—	40	40
比較例1	80 <sup>(2)</sup>	12 <sup>(6)</sup>	0.6	160	60	—	50	50
比較例2	70 <sup>(3)</sup>	6 <sup>(5)</sup>	0.5	100	70	—	40	45
比較例3	70 <sup>(2)</sup>	0.5 <sup>(5)</sup>	0.5	100	70	—	40	45
比較例4	20 <sup>(2)</sup>	20 <sup>(5)</sup>	0.5	60	50	—	40	40
比較例5	60 <sup>(2)</sup>	20 <sup>(5)</sup>	3.5	60	35	—	40	40
比較例6	—	—	—	—	35	0.2 <sup>(9)</sup>	45	40
比較例7	5.0 <sup>(2)</sup>	—	—	5.5	30	0.1 <sup>(10)</sup>	50	60
比較例8	2.0×10 <sup>3(2)</sup>	0.2×10 <sup>3(4)</sup>	—	1000	—	—	50	60
比較例9	5.0×10 <sup>3(2)</sup>	0.5×10 <sup>3(4)</sup>	—	1000	35	—	50	60

(1) ヒドロキシエチルセルロース (商品名: HECグイセル、品番: SP600、平均分子量: 1020000、グイセル化学工業製)

(2) ヒドロキシエチルセルロース (商品名: HECグイセル、品番: SP400、平均分子量: 250000、グイセル化学工業製)

(3) ヒドロキシエチルセルロース (商品名: HECグイセル、品番: SP200、平均分子量: 120000、グイセル化学工業製)

(4) ポリエチレニミン (商品名: エボシ、品番: P-1000、平均分子量: 70000、日本触媒製)

(5) ポリエチレニミン (商品名: エボシ、品番: SP-200、平均分子量: 10000、日本触媒製)

(6) ポリエチレニミン (商品名: エボシ、品番: SP-018、平均分子量: 1800、日本触媒製)

(7) アセチレングリコール (商品名: ケーフィール、品番: 465、エーアンドエス社製)

(8) ポリエチレングリコール (商品名: PEG、品番: PEG2000、平均分子量: 2000、三洋化成工業製)

(9) セラチン (商品名: 粉末セラチン(高分子)、品番: YK、野洲化学工業製)

(10) セラチン (商品名: 水溶性セラチン、品番: U、新田セラチン製)

【 0 0 5 4 】

【 表 2 】

10

20

30

	室温(25℃)				高温(180℃)		表面粗さ(Rz)	
	電着完了時		加熱処理後(100℃10分)		抗張力 (MPa)	伸び率 (%)	粗面 (μm)	光沢面 (μm)
	抗張力 (MPa)	伸び率 (%)	抗張力 (MPa)	伸び率 (%)				
実施例1	820	6.5	800	7.0	210	15.0	2.0	2.2
実施例2	890	5.0	890	6.0	205	9.0	2.3	2.2
実施例3	900	4.0	880	7.0	185	17.0	1.5	2.2
実施例4	650	6.0	600	7.0	210	6.0	2.2	2.2
実施例5	880	4.0	860	3.8	205	7.0	2.0	2.2
比較例1	720	10.0	350	10.0	215	3.5	2.2	2.1
比較例2	800	6.5	400	7.0	210	2.0	3.2	2.1
比較例3	800	7.0	380	10.0	205	15.0	2.0	2.1
比較例4	600	3.0	390	3.2	210	10.5	2.8	2.0
比較例5	800	5.0	780	5.0	220	2.5	2.2	2.0
比較例6	330	5.0	330	5.0	210	1.8	3.5	2.0
比較例7	800	7.0	320	9.2	205	18.0	1.9	2.1
比較例8	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例9	—	—	—	—	—	—	—	—

## 【 0 0 5 5 】

また、実施例 1 及び比較例 7 で得られた電解銅箔（未処理電解銅箔）に対しては、室温を 25 に保持した状態で電着完了時から 20 分毎に抗張力（MPa）を IPC-TM-650 に基づきインテスコ社製の 2001 型引張試験機を用いて測定した。この結果を図 1 のグラフに示す。なお、グラフにおいて縦軸は抗張力（MPa）を示し、横軸は電着完了時から経過した時間（min）を示しており、また、実施例 1 で得られた低粗面電解銅箔の測定結果を実線にて表し、比較例 7 で得られた低粗面電解銅箔の測定結果を点線にて表している。

## 【 0 0 5 6 】

図 1 のグラフから比較例 7 で得られた電解銅箔は電着完了時から時間が経過するにつれて抗張力が著しく低下しているのに対し、実施例 1 で得られた電解銅箔は電着完了時から時間が経過しても高い抗張力を維持していることが確認できる。なお、実施例 1 で得られた電解銅箔の電着完了時から 100 分経過時に測定した 25 における抗張力の低下率は 0.7%、200 分経過時に測定した 25 における抗張力の低下率は 1.3%、300 分経過時に測定した 25 における抗張力の低下率は 1.9% であった。

## 【 0 0 5 7 】

また、図 2 は、実施例 1 で得られた電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）であり、図 3 は、比較例 6 で得られた電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。両写真を比較すると実施例 1 で得られた電解銅箔の粗面が低粗度化されていることが確認できる。

## 【 0 0 5 8 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、硫酸 - 硫酸銅水溶液からなる電解液に対して塩素イオンと共に、有機添加剤であるヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンジアミン、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩及びアセチレングリコールを添加したので、粗面が低粗度化され、時間経過又は加熱処理に伴う抗張力の低下率が低く、しかも高温における伸び率に優れた低粗面電解銅箔（未処理電解銅箔）を提供することができる。

## 【0059】

従って、本発明の産業上利用性は非常に高いといえる。

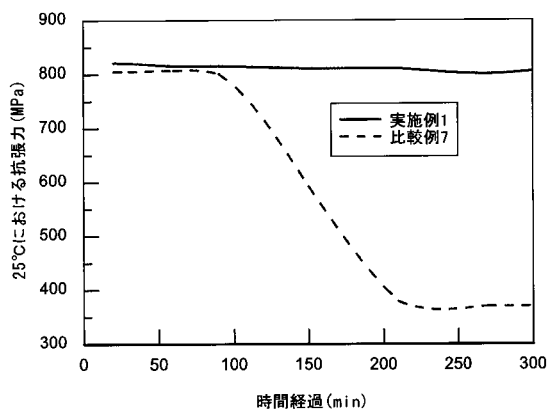
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1及び比較例7で得た電解銅箔の25℃における抗張力の時間経過に伴う変化を示したグラフである。 10

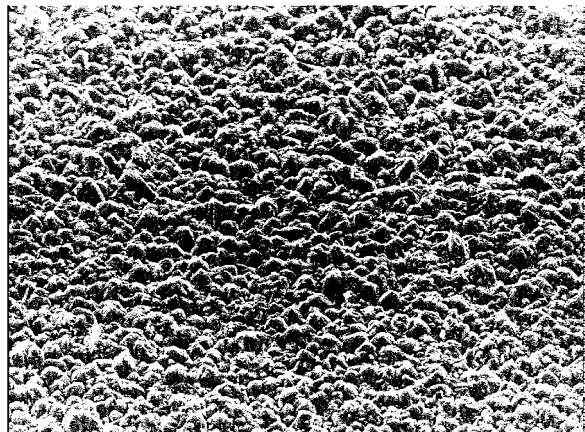
【図2】 実施例1で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

【図3】 比較例6で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

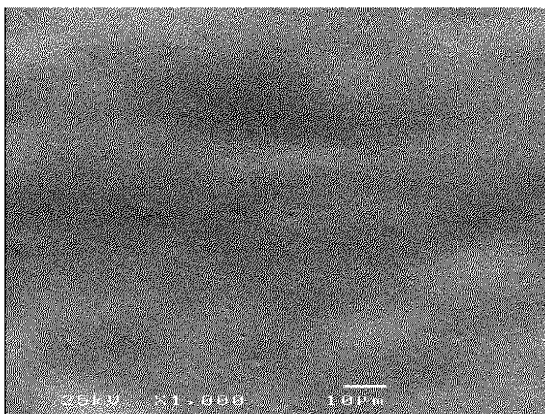
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 07 - 188969 (JP, A)  
特開平 10 - 330983 (JP, A)  
特開平 09 - 143785 (JP, A)  
特開 2000 - 064083 (JP, A)  
特表 2002 - 506484 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 1/00